



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 100 00 837.2

**Anmeldetag:** 12. Januar 2000

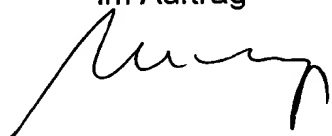
**Anmelder/Inhaber:** SCHOTT GLAS, Mainz/DE

**Bezeichnung:** Alkalifreie Aluminoborosilicatgläser und ihre Verwendungen

**IPC:** C 03 C 3/091

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 10. November 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

 Weihmayr



## PATENTANSPRÜCHE

- 1) Alkalifreies Aluminoborosilicatglas mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $2,8 \cdot 10^{-6}/K$  und  $3,8 \cdot 10^{-6}/K$ , das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

SiO <sub>2</sub>	> 58 - 65
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 6 - 11,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 14 - 25
MgO	4 - 8
CaO	0 - 8
SrO	2,6 - < 4
BaO	0 - < 0,5
mit SrO + BaO	> 3
ZnO	0 - 2

- 2) Alkalifreies Aluminoborosilicatglas mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $2,8 \cdot 10^{-6}/K$  und  $3,4 \cdot 10^{-6}/K$ , das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

SiO <sub>2</sub>	> 58 - 65
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 6 - 11,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 14 - 25
MgO	4 - 8
CaO	0 - < 2
SrO	> 0,5 - < 4
BaO	0 - < 0,5
ZnO	0 - 2

- 3) Alkalifreies Aluminiumborosilicatglas mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $2,8 \cdot 10^{-6}/K$  und  $3,6 \cdot 10^{-6}/K$ , das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

SiO <sub>2</sub>	> 58 - 65
------------------	-----------

$B_2O_3$	> 6 – 11,5
$Al_2O_3$	> 21 – 25
MgO	4 – 8
CaO	0 – 8
SrO	2,6 – < 8
BaO	0 – < 0,5
mit SrO + BaO	> 3
ZnO	0 – 2

- 4) Aluminiumborosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass es mehr als 18 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 20,5 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 21 Gew.-%  $Al_2O_3$  enthält.

- 5) Aluminiumborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass es mehr als 8 Gew.-%  $B_2O_3$  enthält.

- 6) Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass es zusätzlich enthält:

$ZrO_2$	0 – 2
$TiO_2$	0 – 2
mit $ZrO_2$ + $TiO_2$	0 – 2
$As_2O_3$	0 – 1,5
$Sb_2O_3$	0 – 1,5
$SnO_2$	0 – 1,5
$CeO_2$	0 – 1,5
$Cl^-$	0 – 1,5
$F^-$	0 – 1,5
$SO_4^{2-}$	0 – 1,5
mit $As_2O_3$ + $Sb_2O_3$ + $SnO_2$ + $CeO_2$ + $Cl^-$ + $F^-$ + $SO_4^{2-}$	0 – 1,5

- 7) Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**

dass es bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei ist von Arsenoxid und Antimonoxid und daß es auf einer Floatanlage herstellbar ist.

- 8) Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, das einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $2,8 \cdot 10^{-6}$  und  $3,6 \cdot 10^{-6}/K$ , eine Transformationstemperatur  $T_g > 700^\circ C$  und eine Dichte  $\rho < 2,600 \text{ g/cm}^3$  aufweist.
- 9) Verwendung des Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8 als Substratglas in der Displaytechnik.
- 10) Verwendung des Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8 als Substratglas in der Dünnschicht-Photovoltaik.

## **Alkalifreie Aluminoborosilicatgläser und ihre Verwendungen**

Gegenstand der Erfindung sind alkalifreie Aluminoborosilicatgläser. Gegenstand der Erfindung sind auch Verwendungen dieser Gläser.

An Gläser für Anwendungen als Substrate in der Flüssigkristall- Flachdisplaytechnologie, z. B. in TN (Twisted Nematic)/STN (Super Twisted Nematic) - Displays, Active Matrix Liquid Crystal Displays (AMLCD's), Thin Film Transistors (TFT's) oder Plasma Addressed Liquid Crystals (PALC's) werden hohe Anforderungen gestellt. Neben einer hohen Temperaturwechselbeständigkeit sowie einer guten Resistenz bezüglich der im Herstellungsverfahren der Flachbildschirme eingesetzten aggressiven Chemikalien sollten die Gläser eine über einen weiten Spektralbereich (VIS, UV) hohe Transparenz sowie zur Gewichtseinsparung eine geringe Dichte aufweisen. Der Einsatz als Trägermaterial für integrierte Halbleiterschaltkreise z. B. in TFT-Displays ("chip on glass") erfordert darüber hinaus die thermische Anpassung an das Dünnschichtmaterial Silicium. Dieses wird üblicherweise als amorphes Silicium (a-Si) bei niedrigen Temperaturen bis 300 °C auf dem Glassubstrat abgeschieden. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung bei Temperaturen von ca. 600 °C rekristallisiert das amorphe Silicium partiell. Die resultierende teilweise kristalline poly-Si-Schicht ist aufgrund der a-Si-Anteile charakterisiert durch einen Wert der thermischen Ausdehnung von  $\alpha_{20/300} \cong 3,7 \cdot 10^{-6}/K$ . Je nach dem Verhältnis von a-Si zu poly-Si kann der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $2,9 \cdot 10^{-6}/K$  und  $4,2 \cdot 10^{-6}/K$  variieren. Werden durch Hochtemperaturbehandlungen oberhalb 700 °C bzw. direkte Abscheidung über CVD-Prozesse weitestgehend kristalline Si-Schichten generiert, so gewünscht auch in der Dünnschichtphotovoltaik, ist ein Substrat mit deutlich reduzierter thermischer Dehnung bis  $3,2 \cdot 10^{-6}/K$  oder weniger erforderlich.

Für Anwendungen in der Display- und Photovoltaiktechnologie ist ferner die Abwesenheit von Alkaliionen Bedingung. Herstellungsbedingte Anteile von Natriumoxid unterhalb 1000 ppm sind in Hinblick auf die i. a. "vergiftende" Wirkung durch Eindiffusion von  $Na^+$  in die Halbleiterschicht noch tolerierbar.

Geeignete Gläser sollten großtechnisch in ausreichender Qualität (keine Blasen, Knoten, Einschlüsse), z. B. auf einer Floatanlage oder in Ziehverfahren

wirtschaftlich produzierbar sein. Besonders die Herstellung dünner ( $< 1$  mm) streifenfreier Substrate von geringer Oberflächenwelligkeit über Ziehverfahren erfordert eine hohe Entglasungsstabilität der Gläser. Einem auf die Halbleiter-Microstruktur nachteilig wirkenden Schrumpf ("compaction") des Substrates während der Herstellung, insbesondere im Falle von TFT-Displays, kann durch Einstellen einer geeigneten temperaturabhängigen Viskositätskennlinie des Glases entgegengewirkt werden: Hinsichtlich der thermischen Prozeß- und Formstabilität sollte es bei einerseits nicht zu hohen Schmelz- und Verarbeitungs ( $V_A$ ) -temperaturen, d. h. bei einem  $V_A \leq 1350$  °C, eine ausreichend hohe Transformationstemperatur  $T_g$ , d. h.  $T_g > 700$  °C aufweisen.

Die Anforderungen an Glassubstrate für die LCD-Displaytechnologie bzw. Dünnschicht-Photovoltaik-Technologie sind auch in "Glass Substrates for AMLCD applications: properties and implications" von J.C. Lapp, SPIE Proceedings, Vol. 3014, Invited paper (1997) beschrieben bzw. in "Photovoltaik – Strom aus der Sonne" von J. Schmid, Verlag C. F. Müller, Heidelberg 1994.

Das genannte Anforderungsprofil wird am ehesten durch Erdalkalialuminoborosilicatgläser erfüllt. Die bekannten und in den folgenden Schriften beschriebenen Gläser für Display- oder Solarzellensubstrate weisen jedoch noch Nachteile auf und erfüllen nicht den gesamten Anforderungskatalog:

Zahlreiche Schriften beschreiben Gläser mit geringen MgO-Gehalten: JP 9-169 538 A, JP 4-160 030 A, JP 9-100 135 A, EP 714 862 A1, EP 341 313 B1, US 5,374,595, WO 97/11919 und WO 97/11920. Solche Gläser, insbesondere die aus EP 714 862 A1 und JP 9-169538 A, besitzen nicht die gewünschte Schmelzbarkeit, was sehr hohe Temperaturen bei den Viskositäten  $10^2$  dPas und  $10^4$  dPas bestätigen, und weisen relativ hohe Dichte auf. Gleiches gilt für die MgO-freien Gläser der DE 37 30 410 A1.

Die Gläser aus US 5,374,595 enthalten mit 2 – 7 mol-% hohe BaO-Anteile, was zu unerwünscht hohen Dichten der Gläser führt. Gleiches gilt auch für die Gläser aus JP 61-132536 A, JP 8-295530 A, JP 9-48632 A, JP 9-156953 A.

Ähnliches gilt für die Gläser der JP 10-72237 A mit hohen SrO-Gehalten. Nachweislich der Beispiele weisen die Gläser sehr hohe Temperaturen bei den Viskositäten  $10^2$  dPas und  $10^4$  dPas auf.

Gleiches gilt auch für Gläser mit niedrigen  $B_2O_3$ -Gehalten, wie sie aus JP 9-263421 A und JP 10-45422 A bekannt sind. Insbesondere in Kombination mit geringen BaO-Gehalten wird die Entglasungsneigung nachteilig hoch sein. Andererseits sind zu hohe  $B_2O_3$ -Gehalte – solche Gläser sind beispielsweise in US 4,824,808 beschrieben – nachteilig für die angestrebten Eigenschaften hohe Temperaturbeständigkeit und hohe chemische Resistenz, insbesondere gegenüber salzsauren Lösungen.

Auch die Gläser, die wenig  $SiO_2$  enthalten, zeigen, insbesondere, wenn sie größere Mengen an  $B_2O_3$  enthalten und erdalkaliarm sind, keine ausreichende chemische Beständigkeit. Dies betrifft die Gläser aus WO 97/11919 und EP 672 629 A2. Die  $SiO_2$ -reicheren Varianten der letztgenannten Schrift weisen nur geringe  $Al_2O_3$ -Anteile auf, was nachteilig für das Kristallisationsverhalten ist.

Die Schrift JP 9-123 33 A, die Gläser für Festplatten betrifft, beschreibt Zusammensetzungen aus  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , CaO und weiteren fakultativen Komponenten, darunter  $B_2O_3$ . Die aufgeführten Gläser sind hoch erdalkalioxidhaltig und besitzen damit eine hohe thermische Dehnung, die sie für den Einsatz in der LCD- bzw. PV-Technologie ungeeignet macht. Auch dürfte ihre visuelle Qualität nicht ausreichend sein.

Aus DE 196 17 344 C1 und DE 196 03 698 C1 der Anmelderin sind alkalifreie zinnoxidhaltige  $SiO_2$ -arme bzw. SrO-freie Gläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  von ca.  $3,7 \cdot 10^{-6}/K$  und sehr guten chemischen Beständigkeiten bekannt. Sie sind geeignet für den Einsatz in der Displaytechnik. Da sie jedoch zwingend ZnO enthalten, sind sie insbesondere für eine Verarbeitung auf einer Floatanlage nicht optimal geeignet. Insbesondere bei höheren Gehalten ZnO ( $> 1,5$  Gew.-%) besteht nämlich die Gefahr der Bildung von ZnO-Belägen auf der Glasoberfläche durch Verdampfung und anschließende Kondensation im Heißformgebungsbereich.

WO 98/27019 beschreibt Gläser für Display- und Photovoltaik-Anwendungen mit geringer Dichte und hoher Temperaturbeständigkeit. In diesen teilweise hoch CaO-haltigen Gläsern ist der Gehalt an SrO und BaO auf in der Summe 3 Gew.-% beschränkt, was die Gläser kristallisationsanfällig macht.

DE 196 01 022 A1 beschreibt Gläser aus einem sehr variablen Zusammensetzungsbereich, die zwingend  $ZrO_2$  und SnO enthalten. Die ausweislich der

Beispiele relativ hoch BaO-haltigen Gläser neigen aufgrund ihres zwingenden ZrO<sub>2</sub>-Anteils zu Glasfehlern.

DE 42 13 579 A1 beschreibt Gläser für TFT-Anwendungen mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $< 5,5 \times 10^{-6}/K$ , ausweislich der Beispiele  $\geq 4,0 \cdot 10^{-6}/K$ . Diese Gläser mit relativ hohen Anteilen an B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei vergleichsweise niedrigen SiO<sub>2</sub>-Gehalten sind nicht sehr chemisch resistent, insbesondere nicht gegenüber verdünnter Salzsäure.

In den ungeprüften japanischen Veröffentlichungen JP 10-25132 A, JP 10-114538 A, JP 10-130034 A, JP 10-59741 A, JP 10-324526 A, JP 11-43350 A, JP 11-49520 A, JP 10-231139 A und JP 10-139467 A werden sehr große und mit vielen fakultativen Komponenten variierbare Zusammensetzungsbereiche für Displaygläser genannt, denen jeweils ein oder mehrere bestimmte Lötungsmittel zugesetzt werden. Diese Schriften geben jedoch keinerlei Hinweise, wie gezielt Gläser mit dem kompletten beschriebenen Anforderungsprofil erhalten werden können.

Es ist Aufgabe der Erfindung, Gläser bereitzustellen, die die genannten physikalischen und chemischen Anforderungen an Glassubstrate für Flüssigkristall-Displays, insbesondere für TFT-Displays, und für Dünnschichtsolarzellen, insbesondere auf Basis von  $\mu$ c-Si erfüllen, Gläser, die eine hohe Temperaturbeständigkeit, einen prozeßgünstigen Verarbeitungsbereich und eine ausreichende Entglasungsstabilität aufweisen.

Die Aufgabe wird durch Aluminoborosilicatgläser gemäß den unabhängigen Ansprüchen gelöst.

Die Gläser enthalten  $> 58$  bis  $65$  Gew.-% SiO<sub>2</sub>. Bei einem geringeren Gehalt verschlechtert sich die chemische Beständigkeit, bei einem höheren Gehalt nimmt die thermische Ausdehnung zu geringe Werte an und nimmt die Kristallisationsneigung des Glases zu. Bevorzugt ist ein Gehalt von bis zu  $64,5$  Gew.-% SiO<sub>2</sub>.

Die Gläser enthalten  $> 14$  bis  $25$  Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirkt positiv auf die Temperaturstabilität der Gläser, ohne die Verarbeitungstemperatur zu sehr anzuheben. Bei einem geringeren Gehalt erhöht sich die Kristallisationsanfälligkeit der Gläser. Bevorzugt ist ein Gehalt von mehr als  $14,5$  Gew.-%, besonders bevorzugt von mehr als  $18$  Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ganz besonders bevorzugt von

wenigstens 20,5 Gew.-%, insbesondere von wenigstens 21 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bevorzugt ist ein Gehalt von höchstens 24 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt ist auf höchstens 11,5 Gew.-% beschränkt, um eine hohe Transformationstemperatur  $T_g$  zu erzielen. Auch würden höhere Gehalte die chemische Beständigkeit verschlechtern. Vorzugsweise beträgt der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt höchstens 11 Gew.-%. Der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt beträgt mehr als 6 Gew.-%, um die gute Schmelzbarkeit und die gute Kristallisationsbeständigkeit der Gläser zu gewährleisten. Bevorzugt ist ein Mindestgehalt von mehr als 8 Gew.-%.

Vorzugsweise sind die netzwerkbildenden Komponenten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit voneinander abhängigen Mindestanteilen vorhanden, wodurch ein bevorzugter Gehalt an den Netzworkebildnern  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  gewährleistet wird. So beträgt der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mindestgehalt bei einem  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Mindestgehalt von  $> 6$  Gew.-% vorzugsweise  $> 18$  Gew.-% und beträgt der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Mindestgehalt bei einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mindestgehalt von  $> 14$  Gew.-% vorzugsweise  $> 8$  Gew.-%.

Vorzugsweise beträgt die Summe von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  zwischen 83 und 91 Gew.-%.

Ein wesentlicher Glasbestandteil sind die netzwerkumwandelnden Erdalkalioxide. Vor allem durch Variation ihrer Anteile wird ein thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $2,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und  $3,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  erzielt. Die einzelnen Oxide liegen in den folgenden Anteilen vor:

Die Gläser enthalten 4 bis 8 Gew.-%  $\text{MgO}$ . Ein hoher Anteil an  $\text{MgO}$  wirkt sich positiv auf die gewünschten Eigenschaften niedrige Dichte und niedrige Verarbeitungstemperatur aus, während ein eher geringer Anteil die Kristallisationsbeständigkeit und die chemische Beständigkeit begünstigt.

Die Gläser können bis zu 8 Gew.-%  $\text{CaO}$  enthalten. Höhere Anteile würden die thermische Dehnung zu sehr erhöhen und würden die Kristallisationsbeständigkeit herabsetzen. Für besonders niedrig dehnende Gläser, d. h. insbesondere für Gläser mit Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  bis zu  $3,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ , ist eine Beschränkung auf maximal  $< 2$  Gew.-%  $\text{CaO}$  bevorzugt.

Auch BaO ist ein fakultativer Bestandteil, wobei sein Höchstgehalt auf weniger als 0,5 Gew.-% beschränkt ist. So wird die gute Schmelzbarkeit gewährleistet und die Dichte niedrig gehalten. Vorzugsweise ist das Glas BaO-frei.

Das Glas enthält bis zu  $< 4$  Gew.-% des ebenfalls vergleichsweise schweren Erdalkalioxids SrO. Die Beschränkung auf diesen geringen Höchstgehalt ist insbesondere für eine geringe Dichte des Glases vorteilhaft.

Mit einer Mindestsumme von SrO und BaO von mehr als 3 Gew.-%, um, insbesondere bei eher CaO-reichen Zusammensetzungen, eine ausreichende Kristallisationsstabilität zu gewährleisten, beträgt der Mindestgehalt an SrO 2,6 Gew.-%.

Bei CaO-armen oder CaO-freien Varianten, insbesondere bei CaO-Gehalten zwischen 0 und  $< 2$  Gew.-%, reicht ein Mindestgehalt an SrO von wenigstens  $> 0,5$  Gew.-% aus. Die Summe aus SrO und BaO beträgt bei diesen Gläsern bevorzugt wenigstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens  $> 1$  Gew.-%.

Bei hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten, d. h. Gehalten  $> 21$  Gew.-%, kann der SrO-Gehalt über einen weiteren Bereich variiert werden, nämlich zwischen 2,6 und  $< 8$  Gew.-%. Insbesondere die nun möglich gewordenen hohen SrO-Gehalte führen vorteilhaft zu besonders kristallisationsstabilen Gläsern mit ausreichend geringen Dichten. Auch bei diesen Gläsern beträgt die Mindestsumme an SrO und BaO  $> 3$  Gew.-%. Diese Gläser weisen thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen  $2,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und  $3,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  auf.

Die Gläser können bis zu 2 Gew.-% ZnO, bevorzugt bis zu  $< 2$  Gew.-% ZnO, enthalten. ZnO hat als Netzwerkmodifizierer eine gerüstlockernde Funktion, und es hat einen geringeren Einfluß auf die thermische Ausdehnung als die Erdalkalioxide. Es hat einen ähnlichen Einfluß auf die Viskositätskennlinie wie  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Vorzugsweise, insbesondere bei einer Verarbeitung der Gläser im Floatverfahren, ist der ZnO-Anteil auf höchstens 1,5 Gew.-% beschränkt. Höhere Anteile würden die Gefahr störender ZnO-Beläge auf der Glasoberfläche erhöhen, die sich durch Verdampfung und anschließende Kondensation im Heißformgebungsbereich bilden können.

Die Gläser sind alkalifrei. Unter alkalifrei wird hierbei verstanden, daß sie im wesentlichen frei sind von Alkalioxiden, wobei sie Verunreinigungen von weniger als 1000 ppm enthalten können.

Die Gläser können bis zu 2 Gew.-%  $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$  enthalten, wobei sowohl der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt als auch der  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt einzeln bis zu 2 Gew.-% betragen kann.  $\text{ZrO}_2$  erhöht vorteilhaft die Temperaturstabilität der Gläser. Aufgrund seiner Schwerlöslichkeit erhöht es jedoch die Gefahr von  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Schmelzrelikten (sog. „Zirkonnester“) im Glas. Daher wird vorzugsweise auf die Zugabe von  $\text{ZrO}_2$  verzichtet. Geringe Gehalte an  $\text{ZrO}_2$ , die von der Korrosion zirkonhaltigen Wannenmaterials herrühren, sind völlig unproblematisch.  $\text{TiO}_2$  setzt vorteilhaft die Solarisationsneigung, d. h. die Abnahme der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich aufgrund von UV-VIS-Strahlung, herab. Bei Gehalten von mehr als 2 Gew.-% können durch Komplexbildung mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, die im Glas in geringen Gehalten infolge von Verunreinigungen der eingesetzten Rohstoffe vorhanden sind, Farbstiche auftreten.

Die Gläser können herkömmliche Läutermittel in herkömmlichen Mengen enthalten: So können sie bis zu 1,5 Gew.-%  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  und/oder  $\text{CeO}_2$  enthalten. Auch ist der Zusatz von je 1,5 Gew.-%  $\text{Cl}^-$  (beispielsweise als  $\text{BaCl}_2$ ),  $\text{F}^-$  (z. B. als  $\text{CaF}_2$ ) oder  $\text{SO}_4^{2-}$  (z. B. als  $\text{BaSO}_4$ ) möglich. Die Summe aus  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  soll jedoch 1,5 Gew.-% nicht überschreiten.

Wenn auf die Läutermittel  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  verzichtet wird, sind diese Gläser nicht nur mit verschiedenen Ziehverfahren, sondern auch mit dem Floatverfahren verarbeitbar.

Beispielsweise im Hinblick auf eine einfache Gemengezubereitung ist es von Vorteil, dass sowohl auf  $\text{ZrO}_2$  als auch auf  $\text{SnO}_2$  verzichtet werden kann und dennoch Gläser mit dem genannten Eigenschaftsprofil, insbesondere mit hoher thermischer und chemischer Beständigkeit und mit geringer Kristallisationsneigung, erhalten werden.

Ausführungsbeispiele:

Aus herkömmlichen, von unvermeidlichen Verunreinigungen abgesehen im wesentlichen alkalifreien, Rohstoffen wurden bei 1620°C Gläser in Pt/Ir-Tiegeln erschmolzen. Die Schmelze wurde anderthalb Stunden bei dieser

Temperatur geläutert, anschließend in induktiv beheizte Platintiegel umgossen und zur Homogenisierung 30 Minuten bei 1550°C gerührt.

Die Tabelle zeigt vierzehn Beispiele erfindungsgemäßer Gläser mit ihren Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) und ihren wichtigsten Eigenschaften. Das Läutermittel  $\text{SnO}_2$  (Beispiele 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10 – 14) bzw.  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Beispiele 3, 6, 9) mit einem Anteil von 0,3 Gew.-% ist nicht aufgeführt. Folgende Eigenschaften sind angegeben:

- der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  [ $10^{-6}/\text{K}$ ]
- die Dichte  $\rho$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
- die dilatometrische Transformationstemperatur  $T_g$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] nach DIN 52324
- die Temperatur bei der Viskosität  $10^4$  dPas (bezeichnet als  $T_4$  [ $^{\circ}\text{C}$ ])
- die Temperatur bei der Viskosität  $10^2$  dPas (bezeichnet als  $T_2$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]) berechnet aus der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung
- der Brechwert  $n_d$
- die Beständigkeit gegenüber gepufferter Fluorwasserstoffsäure „BHF“ als Gewichtsverlust (Abtragswert) von allseitig polierten Glasplättchen der Abmessungen 50 mm x 50 mm x 2 mm nach Behandlung mit 10 %-iger  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  für 20 Min. bei 23  $^{\circ}\text{C}$  [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ].

# Tabelle

Beispiele: Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) und wesentliche Eigenschaften von erfindungsgemäßen Gläsern.

	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	58,3	58,3	63,5	62,1	62,1	63,5	60,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	8,5	9,0	8,2	8,2	9,1	8,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,5	21,5	16,5	19,0	19,0	17,3	16,1
MgO	4,5	6,0	4,5	6,0	7,5	6,0	4,1
CaO	3,4	1,9	3,0	1,5	1,5	1,8	7,0
SrO	3,5	3,5	3,2	2,0	1,0	2,0	3,5
BaO	-	-	-	0,4	0,4	-	-
ZnO	-	-	-	0,5	-	-	-
$\alpha_{20/300}$ [10 <sup>-6</sup> /K]	3,26	3,16	3,14	2,96	2,99	2,98	3,76
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,48	2,47	2,43	2,45	2,44	n. b.	2,49
T <sub>g</sub> [°C]	735	737	723	740	729	725	713
T <sub>4</sub> [°C]	1257	1273	1300	1283	1288	1289	1255
T <sub>2</sub> [°C]	1613	1621	1694	1657	1652	1653	1616
n <sub>d</sub>	1,522	1,522	1,513	1,516	1,516	1,520	1,524
BHF [mg/cm <sup>2</sup> ]	0,71	0,77	0,58	0,65	0,66	0,60	0,60

n. b. = nicht bestimmt

Fortsetzung Tabelle:

	8	9	10	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub>	59,5	60,0	60,0	62,5	60,0	60,0	62,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	7,5	6,6	7,5	7,5	10,0	8,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,5	21,5	22,5	18,5	18,5	16,0	14,5
MgO	4,5	4,1	6,0	4,5	5,6	4,2	4,2
CaO	0,4	3,5	1,1	3,2	4,2	6,0	6,7
SrO	6,0	2,7	3,5	3,5	3,9	3,5	3,5
BaO	0,3	0,4	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-
$\alpha_{20/300}$ [10 <sup>-6</sup> /K]	3,04	3,12	3,00	3,19	3,55	3,64	3,72
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,49	2,47	2,48	2,46	2,50	2,47	2,47
T <sub>g</sub> [°C]	742	746	753	730	730	700	705
T <sub>4</sub> [°C]	1287	1284	1286	1294	1253	1234	1252
T <sub>2</sub> [°C]	1654	1644	1641	1674	1615	1604	1627
n <sub>d</sub>	1,518	1,520	1,521	1,522	1,524	1,521	1,520
BHF [mg/cm <sup>2</sup> ]	0,81	0,66	0,78	n. b.	n. b.	n. b.	0,58

Für die Beispielgläser 3 und 14 wurde weiter eine Säurebeständigkeit, und zwar die Säurebeständigkeit „HCl“ als Gewichtsverlust (Abtragswert) von allseitig polierten Glasplättchen der Abmessungen 50 mm x 50 mm x 2 mm nach Behandlung mit 5%iger Salzsäure für 24 Stunden bei 95 °C, bestimmt: Sie beträgt 0,78 mg/cm<sup>2</sup> (Glas 3) bzw. 0,50 mg/cm<sup>2</sup> (Glas 14).

Wie die Ausführungsbeispiele verdeutlichen, besitzen die erfindungsgemäßen Gläser folgende vorteilhafte Eigenschaften:

- eine thermische Dehnung  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $2,8 \cdot 10^{-6}/K$  und  $3,8 \cdot 10^{-6}/K$  bzw. zwischen  $2,8 \cdot 10^{-6}/K$  und  $3,6 \cdot 10^{-6}/K$ , bzw. bis  $3,4 \cdot 10^{-6}/K$  damit angepaßt an das Ausdehnungsverhalten von amorphen wie auch zunehmend polykristallinem Silicium.
- mit  $T_g > 700$  °C eine hohe Transformationstemperatur, also eine hohe Temperaturbeständigkeit. Dies ist wesentlich für einen möglichst geringen herstellungsbedingten Schrumpf ("compaction") und für die Verwendung der Gläser als Substrate für Beschichtungen mit amorphen Si-Schichten und deren anschließende Temperung.
- mit  $\rho < 2,600$  g/cm<sup>3</sup> eine geringe Dichte
- eine Temperatur bei der Viskosität  $10^4$  dPas von maximal 1350 °C, und eine Temperatur bei der Viskosität  $10^2$  dPas von maximal 1720 °C, was hinsichtlich der Heißformgebung sowie Schmelzbarkeit eine geeignete Viskositätskennlinie bedeutet. Die Gläser sind als Flachgläser mit den verschiedenen Ziehverfahren, z.B. Micro-sheet-Down-draw-, Up-draw- oder Overflow-fusion-Verfahren und in bevorzugter Ausführung, wenn sie frei von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind, auch mit dem Floatverfahren herstellbar.
- eine hohe chemische Beständigkeit, dokumentiert durch die gute Beständigkeit gegenüber gepufferter Flußsäurelösung, was sie ausreichend inert gegen die bei der Herstellung von Flachbildschirmen verwendeten Chemikalien macht.
- mit  $n_d \leq 1,526$  einen geringen Brechwert. Diese Eigenschaft ist physikalische Grundlage für eine hohe Transmission.

Die Gläser weisen eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit und eine gute Entglasungsstabilität auf.

Damit sind die Gläser hervorragend geeignet für die Verwendung als Substratglas in der Displaytechnik, insbesondere für TFT-Displays, und in der Dünnschicht-Photovoltaik.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein alkalifreies Aluminoborosilicatglas mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $2,8$  und  $3,8 \cdot 10^{-6}/K$ , das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:  $SiO_2 > 58 - 65$ ,  $B_2O_3 > 6 - 11,5$ ,  $MgO 4 - 8$ ,  $BaO 0 - < 0,5$ ,  $ZnO 0 - 2$  und  $Al_2O_3 > 14 - 25$ ,  $CaO 0 - 8$ ,  $SrO 2,6 - < 4$  mit  $BaO + SrO > 3$  oder  $Al_2O_3 > 14 - 25$ ,  $CaO 0 - < 2$ ,  $SrO > 0,5 - < 4$  oder  $Al_2O_3 > 21 - 25$ ,  $CaO 0 - 8$ ,  $SrO 2,6 - < 8$  mit  $BaO + SrO > 3$  und das hervorragend geeignet ist für die Verwendung als Substratglas sowohl in der Displaytechnik als auch in der Dünnschichtphotovoltaik.